




PRODUCTION OF PELLET OF PROPYLENE HOMOPOLYMER OR COPOLYMER**Publication number:** JP63265925 (A)**Publication date:** 1988-11-02**Inventor(s):** BERUNAARU BERIE; JIYANNKUROODO RUUSUTAN**Applicant(s):** BP CHEM INT LTD**Classification:****- international:** *B29B9/06; C08F8/50; C08J3/12; B29B9/02; C08F8/00; C08J3/12; (IPC1-7): B29B9/06; C08F8/50; C08J3/12***- European:** C08F8/50**Application number:** JP19880083231 19880406**Priority number(s):** FR19870004888 19870407**Also published as:** EP0287239 (A1) EP0287239 (B1) US4897452 (A) PT87178 (A) PT87178 (B)

more >>

Abstract not available for JP 63265925 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0287239 (A1)**

The present invention relates to a process for the manufacture of propylene homopolymer or copolymer pellets in the presence of free radical generators so as to obtain non-sticky pellets with excellent reproducibility and to increase the melt index of the polymer during the pelletisation and of the subsequent conversion of the pellets into finished articles. The invention consists particularly in adding to the polymer two free radical generators, G1 and G2, the half-life of G2 being at least 20 times longer than that of G1 at the pelletisation temperature and in pelletising the polymer to which such addition has been made under conditions such that at least 80% by weight of G2 and not more than 20% by weight of G1 remain intact in the pellets and available for a subsequent decomposition during the conversion of the pellets into finished articles.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-265925

⑫ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)11月2日
C 08 J 3/12	CES	Z-8115-4F	
B 29 B 9/06		6804-4F	
C 08 F 8/50	MHY	7167-4J	審査請求 未請求 請求項の数 10 (全11頁)

⑭ 発明の名称 プロピレンホモポリマー又は共重合体のペレットの製造方法

⑮ 特 願 昭63-83231

⑯ 出 願 昭63(1988)4月6日

優先権主張 ⑰ 1987年4月7日 ⑱ フランス (FR) ⑲ 8704888

⑳ 発 明 者 ベルナール ベリエ フランス国、13220 シヤトゥヌフ レ マルティーギ
ユ、リユー デュ ドファイヌ 17番

㉑ 発 明 者 ジャンクロード ル フランス国、13117-ラベラ、リユー ド ラ デュラン
ースタン ス 16番

㉒ 出 願 人 ビービー ケミカルズ 英国、エスダブリュー1ダブリュー オーエスユー、ロン
リミテッド ドン、バツキンガム バレス ロード 76番、ベルグレイ
ブ ハウス

㉓ 代 理 人 弁理士 浜田 治雄

明 細 書

1. 発明の名称

プロピレンホモポリマー又は共重合体の
ペレットの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) プロピレンホモポリマーからの、又はプロ
ピレンと少なくとも一つの他の α -オレフ
インとの共重合体からのペレットの製造方法
において、このホモポリマー又は共重合体
は、遊離ラジカル発生剤の存在下に熱機械的
デグラデーション処理を受けることによりホ
モポリマー又は共重合体のマルチインデック
スを増大し、それ故に扱い易く非粘着性なペ
レットを得る製造方法は：

(a) 2つの遊離ラジカル発生剤G1とG2の
各々を、ホモポリマー又は共重合体に
対して0.001重量%と2重量%の間の量
で添加し、ペレット化温度においてG2

の半減期はG1の半減期より少なくとも
20倍長く、かつ

(b) このようにして製造されたホモポリマ
ー又は共重合体は、最初に添加したG2
の量の少なくとも80重量%と最初に添
加したG1の量の20%以下が製造された
ペレット中に完全に残存し、それ故に
前記ペレットを完成品に二次加工する
間の引き続く分解に利用出来る

ことを特徴とするプロピレンホモポリマー又
はプロピレン共重合体のペレットの製造方
法。

(2) ペレット化温度において遊離ラジカル発
生剤G2は、遊離ラジカル発生剤G1の半減期よ
り少なくとも100倍長い半減期を有すること
を特徴とする請求項1記載のプロピレンホモ
ポリマー又はプロピレン共重合体のペレット
の製造方法。



(3) 遊離ラジカル発生剤G1とG2は有機過酸化物又は、ヒドロペルオキシド、アゾ官能基を含む有機化合物及び立体的に束縛されかつ熱的に不安定な炭化水素化合物から選択されることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のプロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体のペレットの製造方法。

(4) 少なくとも2つの遊離ラジカルG1とG2の各々を、ホモポリマーと共重合体に基づいて0.005重量%と1重量%の間の量で添加することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のプロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体のペレットの製造方法。

(5) このようにして製造されたホモポリマー又は共重合体を、最初に添加したG2の量の少なくとも80重量%と最初に添加したG1の量の10%以下が、粒体製造中に完全に残存する条件下にペレット化することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体のペ

レットの製造方法。

(6) このようにして製造されたホモポリマー又は共重合体を、160℃と240℃の間の温度で10秒と200秒の間の時間の間押出機中でペレット化することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のプロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体のペレットの製造方法。

(7) 遊離ラジカルG1とG2を、粒状化の前に又は間にホモポリマー又は共重合体に添加することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のプロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体のペレットの製造方法。

(8) 請求項1～7のいずれか1項記載の方法により製造されるプロピレンホモポリマーの、又はプロピレンと少なくとも一つの他の α -オレフィンとの共重合体のペレット。



(9) プロピレンホモポリマーからの、又はプロピレンと少なくとも一つの他の α -オレフィンとの共重合体からのペレットの製造方法において、このホモポリマー又は共重合体は、遊離ラジカル発生剤の存在下に熱機械的デグラデーション処理を受けることによりホモポリマー又は共重合体のメルトインデックスを増大する製造方法は：

(a) 2つの遊離ラジカル発生剤G1とG2の各々を、ホモポリマー又は共重合体に対して0.001重量%と2重量%の間の量で添加し、ペレット化温度においてG2の半減期はG1の半減期より少なくとも20倍長く、かつ

(b) このようにして製造されたホモポリマー又は共重合体は、最初に添加したG2の量の少なくとも30重量%と最初に添加したG1の量の20%以下が製造されたペレット中に完全に残存しそれ故に前記ペレットを完成品に加工する間の引

き続く分解に利用出来、かつ

(c) ペレットからの物品を実質的に総ての遊離ラジカルG1とG2が分解される条件下に二次加工することを特徴とするプロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体のペレットの製造方法。

(10) 請求項9記載の方法で製造された物品。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体からのペレットの改良された製造方法に関し、この製造方法は、遊離ラジカル発生剤の存在下を実施される。特に、この製造方法は、容易な工業的条件下にかつ優れた再生性で、プロピレンホモポリマー又は共重合体からなる扱い易いペレットを得ることを可能にするもので、このプロピレンホモポリマー又は共重合体は、比較的広く、かつペレットを

完成品に二次加工する間に引き続きかなり増大することが出来るところのメルトインデックスを有している。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

不織布を作る為に意図した紡織繊維の製造、押絞り成形によりスタンプ可能な強化熱可塑性樹脂(SRT)の成形品の製造、かつ更に高速度で射出成形品の製造のような幾つかの用途に対して非常に高いメルトインデックスと広い範囲で変化可能な結晶度を有するプロピレン重合体を利用することは公知である。しかし、非常に高いメルトインデックスを有する重合体を直接に得る為に重合方法を使用することは困難であって、その理由はこれらの特別な性質により、このような重合体は、第一に溶媒の使用に関して、特に重合体を製造する際に溶媒から重合体を分離する操作の使用に関して、これらの製造の間に複雑かつ高価な操作を必要とする傾向があるから。従って、普通の重合方法により比較

的に低いメルトインデックスを有するプロピレン重合体を製造し、次いでこれらの重合体のメルトインデックスが所望する値に増加する条件下で、遊離ラジカル発生剤の存在下にこれらの重合体を熱機械的デグラデーション処理に掛けることが提案されている。理論的に、この処理の間に、過酸化物のような遊離ラジカル発生剤の熱分解は、プロピレン重合体の高分子鎖を断接させ、かつこれによりこの重合体のメルトインデックスを増加させることが出来る。

フランス特許出願第1,377,951号明細書によると、重合体のペレット化の間か又はペレットを完成品に二次加工する間かのいずれかの間に、押出機内で遊離ラジカル発生剤の存在下にこの熱機械的デグラデーション処理を実施することが公知である。しかし、非常に高いメルトインデックスを有するプロピレン重合体から本質的に成る完成品を製造しようとする時には、このデグラデーション処理を効果的に実施することは困難である傾向がある。事実、デグラデ

ーション処理をペレット化の間に実施する場合、連続フィラメント状に押出機を離れる重合体は非常に流動性でかつ軟らかいので、それをペレット状に切断することは困難又は不可能でさえある。更に、非常に高いメルトインデックスのこれらの重合体から成るペレットは粘着性でかつ凝集しがちな傾向があり、取り扱いを困難にする。ペレットの使用者、即ち加工業者は、一般に重合体の製造業者及びペレットの製造業者以外の者である。加工業者がペレットを完成品に二次加工する間に、このデグラデーション処理を利用する場合、加工業者は、ペレットのタイプ毎に効果的に加工するため、押出機を改善してこれらの使用条件に適合させるに違いない。特に、加工業者は、遊離ラジカル発生剤を導入し、かつこれをメーターで計り、一方これら遊離ラジカル発生剤の熱不安定の為の束縛から安全性を保障する装置を押出機に備えるに違いない。このデグラデーション処理を粉末状でなくてペレット状の重合体で実施する場合、重

合体中の遊離ラジカル発生剤の分散は比較的により困難で、従って混合物の均一性の欠如が、重合体の過度のデグラデーションを局部的に生じさせるに違いない。

遊離ラジカル発生剤の存在下プロピレン重合体をペレット化する方法は、例えば米国特許第4,451,583号明細書から公知であり、この方法によると、これら遊離ラジカル発生剤の総てを重合体にまず第一に添加し、次にペレット化は、この遊離ラジカル発生剤の一部のみが分解しかつ重合体をデグラデーションし、残部はペレットの完成品へ二次加工する間に残って作用するようになる条件下に実施される。しかし、ペレット化工程とペレットを完成品への二次加工とは、これらが非常に相互に異なるので、同時に両方に適合することが出来ないところの遊離ラジカル発生剤を選択することは实际的に困難である。更に、このペレット化方法は、工業的規模にて良好な再生産性で制御することは困難であることが分かった。その理由は、最初に

使用した遊離ラジカル発生剤の総量のほんの一部が、ペレット化の間に作用するのみで、従ってペレット化条件の極かな変化は、ペレットが構成するデグラデーションされた重合体のメルトインデックスに、比較的に大きな変動を起こさせるに違いない。更に、この方法は、ペレット化工程の終わりに、ペレットの急冷操作、この操作の目的は、重合体デグラデーションを断続的に引き留めるものであるが、この急冷操作にさらさねばならないことを生起する。この急冷操作の実施を可能にする条件の可能な変動もまた、この方法の非再生産性の危険を増大する傾向がある。この方法において製造されたペレットの質における再生産性の欠如は、一般的に、重合体及びペレットの製造業者以外の者である加工業者にとり特別な問題である。加工業者は、二次加工するペレットの質に基づいて、押出機を絶えず改良しかつ調整に合わせなければならない。このペレットの質の非再現性は、粘着しがちになる重合体において、非常に高い

ものである。

本発明の別の目的は、出来るだけ一定の質のペレットを製造するものである。ペレットの製造におけるこのような質の再現性は、加工業者がペレットを完成品へ二次加工するための押出機の調整を絶えず変える必要を有利に軽減するものである。

本発明の更に別の目的は、高い結晶性のプロピレンホモポリマーからなり、かつ均一に良好なペレットと、更に低い結晶性のプロピレン共重合体からなるペレットとを製造することである。

(課題を解決するための手段)

本発明の主題は、従って、プロピレンホモポリマーからの、又はプロピレンと少なくとも一つの他の α -オレフィンとの共重合体からのペレットの製造方法において、このホモポリマー又は共重合体は、遊離ラジカル発生剤の存在下に熱機械的デグラデーション処理を受けること

メルトインデックスの重合体を得ようとする場合に、一層ペレットを扱い易くする。

遊離ラジカル発生剤の存在下に、プロピレンホモポリマー又は共重合体のペレットの改善された製造方法が見いだされ、この方法は上記の問題を克服し又は少なくとも緩和するものである。特に、本質的にプロピレンホモポリマー又は共重合体からなり、比較的に高いメルトインデックスを有するペレットを、優れた再生産性で製造を可能にするものである。更に、これら非粘着性ペレットは、ペレットが構成する重合体のメルトインデックスが、ペレットの完成品への二次加工の間にかなり増大するよう設計されており、この二次加工は普通に使用される型の押出機中で、特に重合体に遊離ラジカル発生剤の補足的添加なしに便利に実施される。

本発明の目的の一つは、ペレットの製造方法を簡単にし、この方法は特に、普通の条件下にペレットを冷却する工程からなり、これによりペレット化の終わりに急冷操作の条件を避ける

により、ホモポリマー又は共重合体のメルトインデックスを増大し、それ故に扱い易く非粘着性なペレットを得る製造方法は：

- (a) 2つの遊離ラジカル発生剤G1とG2の各々を、ホモポリマー又は共重合体に対して0.001重量%と2重量%の間の量で添加し、ペレット化温度においてG2の半減期はG1の半減期より少なくとも20倍長く、かつ
- (b) このようにして製造されたホモポリマー又は共重合体は、最初に添加したG2の量の少なくとも80重量%と最初に添加したG1の量の20%以下が製造されたペレット中に完全に残存し、それ故に前記ペレットを完成品に二次加工する間の引き続く分解に利用出来る

ことを特徴とするプロピレンホモポリマー又はプロピレン共重合体のペレットの製造方法である。

本発明に係るペレット化方法は、広い範囲内

で変化してよい結晶性を有する広範囲の種類のプロピレンホモポリマー又は共重合体に適合する。特に、差動走査熱設計により測定した時、30と50%の間の結晶化度と、2.16kg負荷の下で190℃にて測定した時、0.05と10g/10分の間のメルトインデックス($MI_{1.16}$)と、及びゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定しかつ重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の間の関係として計算された時、3.5と6の間の分子量分布とを有するプロピレンホモポリマーをベレット化することを可能にする。更に、10モル%以下のエチレン及び/又は4-10の炭素原子を含む α -オレフィンとのプロピレンランダム共重合体をベレット化することを可能にし、この共重合体は、DSCにより測定した時に25と45%の間の結晶化度と、0.05と10g/10分の間のメルトインデックス($MI_{1.16}$)と、及びGPCにより測定した時に3.5と6の間の分子量分布(M_w/M_n)とを有する。本発明の方法は更に、一部がプロピレンホモポリマー、かつ一部がエチレンとプロピレ

ンの間のメルトインデックス($MI_{1.16}$)とを有する。

プロピレン、1-ブテン、及び任意的にエチレンからなる比較的的非晶質の共重合体をベレット化することも可能で、この共重合体は1-ブテンから誘導したユニットの重量含有率10と40%の間のものと、エチレンから誘導したユニットの重量含有率0と8%の間のものをそれぞれ有する。この比較的的非晶質の共重合体は、DSCにより測定した時に10と35%の間の結晶化度と、0.05と10g/10分の間のメルトインデックス($MI_{1.16}$)とを有する。

エチレン、プロピレン及び任意的に炭素原子4-10個含む一つ又はそれ以上の α -オレフィンからの本質的に非晶質な共重合体とをベレット化することも出来、この共重合体はエチレンから誘導したユニットのモル含有率40と60%の間のものと、炭素原子4-10個含む α -オレフィンから誘導したユニットのモル含有率0と10%の間のものとをそれぞれ有する。この本質的に非

ンとの共重合体からなるブロック共重合体をベレット化することを可能にし、プロピレンホモポリマー部の共重合体部に対する重量関係は1/1と20/1の間にあり、かつエチレンから誘導されたユニットの重量含有率は2と25%の間にある。このブロック共重合体は、一般に、DSCにより測定した時に25と45%の間の結晶化度、及び0.05と10g/10分の間のメルトインデックス($MI_{1.16}$)とを有する。

更に、本発明の方法は、プロピレンから誘導したユニットの重量含有率が約30と85%の間のエチレンとプロピレンとのエラストマー共重合体に、かつエチレン、プロピレン及びジエンのエラストマー三元共重合体とに利用してよく、この三元共重合体はプロピレンから誘導したユニットの約25と75%の重量含有率と、ジエンから誘導したユニットの約0.5と5%の間の重量含有率をそれぞれ有する。このエラストマー共重合体又は三元共重合体はDSCにより測定した時に、約10%未満の結晶化度と、0.05と5g/10分

品質な共重合体は、DSCにより測定した時に5%未満かつ好適には3%未満の結晶化度と、135℃にてデカリン中で測定した8dl/g以上、好適には10dl/g以上の極限粘度数を有する。

2つの遊離ラジカル発生剤G1とG2は、その半減期がベレット化温度にて充分に異なり、本発明に係る方法に利用するプロピレンホモポリマー又は、この遊離ラジカル発生剤を共重合体に添加されねばならない。特に、ベレット化温度でG2の半減期は、最初に使用したこの遊離ラジカル発生剤の量の半分の分解に必要な時間に相当し、同じ温度でG1よりも少なくとも20倍、かつ好適には少なくとも100倍長くなければならない。実際的に、遊離ラジカル発生剤G1は、最初に使用したG1の量の20重量%以下、かつ好適には10重量%以下がベレットの製造の後にベレット中に完全に残留するよう選択されねばならない。同様に、遊離ラジカル発生剤G2は、最初に使用したG2の量の少なくとも80重量%、かつ好適には少なくとも90重量%がベレット化の後

にプロピレンホモポリマー又は共重合体の中に完全に残留するよう選択されねばならない。更に特別には、G2は、ペレットを完成品に引き続く二次加工の間に、実質的に完全に分解されるように選択されるのが良い。この場合、遊離ラジカル発生剤G1は、これらのペレットを完成品に二次加工した後、完全に分解することは明らかである。

本発明の方法に使用した遊離ラジカル発生剤は、有機過酸化物又はヒドロペルオキシド、アゾ官能基を含む有機化合物及び立体的に束縛されかつ熱的に不安定な炭化水素化合物から選択されて良い。これらは、液体又は固体の形態において、溶液、例えば、水溶液又は液体炭化水素溶液において、又は更に外の不活性固体担体と結合した形態であつて良い。遊離ラジカル発生剤G1は、例えば、ジ-1-ブチルペルオキシド、1,1-ジ-1-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-1-ブチルペルオキシ-シクロヘキサン、1-ブチルペルオキシイ

ソプロピルカーボネート、1-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、2,2'-ジ-1-ブチルペルオキシブタン及び1-ブチルペルオキシアセテートから選択される一つ又はそれ以上の化合物からなつて良い。遊離ラジカル発生剤G2は、例えば、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、1-ブチルペルオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,2'-アセトキシプロパン)、3,4-ジメチル-3,4-ジフェニルヘキサン及び2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンから選択される一つ又はそれ以上の化合物からなつても良い。

遊離ラジカル発生剤G1とG2の各々に対して、プロピレンホモポリマー又は共重合体に添加される遊離ラジカル発生剤の量は、ホモポリマー又は共重合体に基づいて0.001と2重量%の間に、好適には0.005と1重量%の間にある。この量は、明らかに使用される遊離ラジカル発生剤

の性質により、かつペレット化の後にかつ最終的にペレットを完成品に二次加工した後で得られるホモポリマー又は共重合体の所望するメルトインデックスによる。特に、凝集する傾向を有する粘着性のペレットを製造するのを避ける為に、あまり高くない量のG1を使用するのが望ましい。このようなペレットは、押出機に供給するのが困難であらう。この目的を考慮して、ペレット化するホモポリマー又は共重合体の各のタイプに対して、ペレット化の間に越えてはならず、かつこれを越えては低い低い粘着性のペレットを製造する危険があるところの最大限の値のメルトインデックスを、前以て決定しておくのが好ましい。この最大限の値のメルトインデックスは、一般にホモポリマー又は共重合体に対して低ければ、それに比例してその結晶化度も低くなる。それにもかかわらず、凝集現象の生起を防止し、かつペレット化の間に、特にこの重合体がプロピレンの共重合体であり、かつ少なくとも10モル%の共重合体である

時には、重合体のメルトインデックスにおいて所望する増大を妨害する為に、ホモポリマー又は共重合体に充分な量のG1を添加することは望ましいことである。ホモポリマー又は共重合体に添加するG2の量は、粒状物を完成品へ二次加工する間に、重合体のメルトインデックスが、所望する増大をするかによって決まる。

本発明によると、遊離ラジカル発生剤G1とG2は、ペレット化するホモポリマー又は共重合体に一緒に又は別々に添加され、かつ任意的に同時に、中和剤、安定剤、酸化防止剤、シリカ、タルク、カーボンブラック、顔料、及び任意的に、他の重合体のような他の添加剤又は充填剤として添加される。これらの遊離ラジカル発生剤は、一般に前記のように使用されるが、又は水溶液の形態で、又は液体炭化水素溶液で、又はそのほかにペレット化する重合体又は共重合体と同じ物か又は異なる物からなり、かつ遊離ラジカル発生剤の高い含有量のマスターバッチの形態で使用される。

遊離ラジカル発生剤G1とG2は、ペレット化の前又は途中で添加される。これらは、ホモポリマー又は共重合体と遊離ラジカル発生剤の分解開始前に、特にこれらの分解温度以下の温度で好適にかつ適切に配合される。分解温度は各々の過酸化物の特性であり、かつ過酸化物がそのO-O結合のホモリシス的開裂により分解して遊離ラジカルを形成する温度以下である。使用されるホモポリマー又は共重合体は、ペレットの形態でよいが、しかし粉末の形態が好適である。遊離ラジカル発生剤とホモポリマー又は共重合体との配合は、粉末ブレンダー又は普通タイプのニーダーで実施して良い。混合物の均質化は出来るだけ完全に実施すべきで、その理由は、どの不充分的均質化も、ペレット化の後に重合体が過度に局部的にデグラデーションされ、かつペレットが粘着性になるであろう。遊離ラジカル発生剤G1とG2とホモポリマー又は共重合体との配合物の均質化を熔融状態で、例えば、普通使用されるタイプの押出機の助けを借

遊離ラジカル発生剤G1とG2をこのようにして添加したホモポリマー又は共重合体は、普通の押出機を使用して、典型的には150℃と240℃の間のペレット化温度で、かつ10と200秒の間の時間でペレット化出来る。ペレット化温度は、重合体がペレットに形成される間にさらされる平均温度、分解温度以上である。従って、押出機をペレット化方法に使用される場合、ペレット化温度は、重合体が押出機のペレット化領域にさらされる平均温度である。ペレット化領域は、押出機が混合領域からダイまで延在する部分であり；混合領域は、過酸化物の分解温度以下に保持される。ペレット化温度は、従って過酸化物の最低分解温度以上の押出機とダイ中の平均温度である。本発明によると、遊離ラジカル発生剤G1とG2は、ペレット化温度で充分に異なる半減期により特徴づけられる。特に、ペレット化温度におけるG1の半減期は、押出機のペレット化領域中のホモポリマー又は共重合体の平均滞在時間よりも評価出来る程に短く、一方

りて、遊離ラジカル発生剤の分解温度以下の温度で混練することにより実施するのが更に望ましい。

遊離ラジカル発生剤G1とG2を、ホモポリマー又は共重合体に、ペレット化の前に直接的に添加することも可能である。この場合に、これらは、ホモポリマー又は共重合体をペレット化するつもり押出機に、特にこの機械の混合領域中に直接的に導入するのが良く、この領域では、温度はこれら遊離ラジカル発生剤の分解温度以下に保持される。この方法において、配合物の均質化は、温度が遊離ラジカル発生剤の分解温度以上であるその機械の領域に入る前に、適切に実施するのが良い。この方法によると、遊離ラジカル発生剤G2をG1と別にして、G1が既に分解開始している押出機の領域に、G2も結局は部分分解する前に、重合体と適切に配合する充分な時間を有する条件で導入することも可能である。



G2の半減期はこれよりかなり長い。

再生産性方式で一定品質のペレットを得る為に、ペレット化条件は、総てのG2とは限らないとしても、大部分のG2が、製造されるペレット中に完全に残留するものであり、かつ総てのG1とは限らないとしても、大部分のG1が、ペレット化の終わりに分解するものである。実際的に、G2の少なくとも80重量%、好適には少なくとも90重量%、かつG1の20重量%以下、好適には10重量%以下が、ペレット中に残留することで充分であることが見い出され、こりにより優れた再生産性で非粘着性のペレットが得られる。更に、このようにして製造されたペレットは、比較的に高温で分解可能なG2のような遊離ラジカル発生剤を含有しており、これらペレットの二次加工前の保存中にデグラデーションされる危険なしに導入されることが分かった。

ペレット中に完全に残留している過酸化物の量は、分解温度以上の平均温度における過酸化物の半減期と、かつ重合体がこの分解温度に到

るまでにさらされる時間を使用して容易に計算出来る。例えば、完全に残留する過酸化物の量は、ペレット化温度における過酸化物の半減期と、ペレット化押出機のペレット化領域中の重合体の平均残留時間から計算出来る。

(発明の効果)

本発明の方法によると、本質的に比較的高いメルトインデックスを有するプロピレンホモポリマー又は共重合体からなる非粘性のペレットを製造することが出来る。従って、DSCにより測定した時に、25%に等しいか又は以上の結晶化度を有するプロピレンホモポリマー又は共重合体を含有する場合は、メルトインデックス(MI_{2.16})は、5と40g/10分の間にある。それに反して、DSCにより測定した時に25%未満、好適には10%未満の結晶化度を有する非晶質又はエラストマーのプロピレン共重合体から本質的になるペレットが含有される場合、メルトインデックス(MI_{2.16})は、一般的に20g/10分、好適

には10g/10分を越えない。

本発明の方法により製造されたペレットは、公知の方法と装置、例えば普通タイプの押出機を使用して、一般的に約250と350℃の間の温度で、引き続いて完成品へ二次加工されて良い。この二次加工の間に、ホモポリマー又は共重合体のメルトインデックス(MI_{2.16})は、特に最初に使用されるプロピレンホモポリマー又は共重合体が、DSCにより測定した時に25%に等しいか又は以上、かつ好適には30%に等しいか又は以上の結晶化度を有する場合、一般的に20と1,000g/10分の間であり、かつ1,000g/分を越えることさえも出来る非常に高い値に増加する。更に、メルトインデックス(MI_{2.16})は、最初に使用されるプロピレン共重合体が、DSCにより測定した時に25%未満、好適には10%未満の結晶化度で、本質的にエラストマー又は非晶質の性質である場合、この二次加工の間に、一般的に100g/10分を越えない値へ増加するだろう。

(実施例)

メルトインデックス(MI_{2.16}), (MI₁₀)及び(MI₃₀)の測定

重合体のメルトインデックス(MI_{2.16})は、ASTM方法D-1238-条件Eにより、2.16Kgの負荷下に190℃で測定される。

重合体のメルトインデックス(MI₁₀)は、8.5Kgの負荷下に190℃で測定される。

重合体のメルトインデックス(MI₃₀)は、ASTM方法D-1238-条件Fにより、2.16Kgの負荷下に190℃で測定される。

DSCにより結晶化度の測定

この測定は、パーキンソールマー(モデルDSC 4)の差動マイクロ熱量計の助けを借りて実施される。プロピレンホモポリマー又は共重合体の5mgの試験片のエンタルピーグラフが、200℃まで16℃/分で加熱される時に記録される。試験片を、16℃/分で200℃まで加熱し、続いてこの温度で20分の間保持し、次いで50℃まで16℃/分で冷却する。加熱の間に記録される吸熱

量ピークの面積は、ホモポリマー又は共重合体の熔融エンタルピーに比例する。結晶化度をこのエンタルピーから計算する。エンタルピーは100%結晶性プロピレン重合体に対して220J/gに等しいことは公知である。

次の実施例は、どんな限定も示唆するものでなく、本発明を説明するものである。

実施例1

次の特性を有するプロピレンホモポリマーを使用した：

- メルトインデックス(MI_{2.16}):
0.25g/10分;
- 沸騰n-ヘプタンに可溶性のプロピレンの重量含有率: 4.1%;
- DSCにより測定した結晶化度: 45%;
- GPCにより測定した分子重分布(Mw/Mn):
4.6

使用した遊離ラジカル発生剤タイプG1は、アゾビスヒューミ(オランダ)により商品名「トリゴノックス」(トリゴノックスは登録商標)で

特開昭63-265925(9)

販売されるジ-1-ブチルペルオキシドで、これは205℃で約20秒の半減期を有する。更に、使用した遊離ラジカル発生剤タイプG2は、1-ブチルヒドロペルオキシドの10重量%の水溶液の形態で使用し、この水溶液はアクゾ ヒュミー（オランダ）により商品名「トリゴノックスAT70」で販売される。1-ブチルヒドロペルオキシドの半減期は、205℃で約40分である。

ペレット化を直径28mm長さ840mmの2軸スクリーを備え、200rpmの回転、60%トルクのウエルナーブライデレル53押出機の助けを借りて実施した。

この機械の供給ホッパーに次の材料を導入した：

- 粉末状のプロピレンホモポリマー、
- プロピレンに基づいて0.065重量%の酸化防止剤、チパーガイギー（スイス）により商品名「イルゴノックス1010」（イルゴノックスは登録商標）で販売される、及び

り付けたブラベンデル押出機の助けを借りて連続フィラメントへ二次加工した。フィラメントへの二次加工を、12.5g/分の速度で、205℃の温度にて、押出機中の平均残留時間120秒をもって実施した。190g/10秒のメルトインデックス(MI₁₀)を有したプロピレンホモポリマーフィラメントをこのようにして得た。これらのフィラメント中の遊離ラジカル発生剤は、消失したことが計算された。

実施例2

次の特性を有したプロピレンと1-ブテンの共重合体を使用した：

- 1-ブテンから誘導されたユニットの重量含有率：15%；
 - メルトインデックス(MI₁₀)：0.08g/10分
 - DSCにより測定した結晶化度：30%；
 - GPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n)：4.5
- 使用した遊離ラジカル発生剤タイプG1は、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキサノ(DMDTBP)で、これはバンデルビルト（オラ

- 0.1重量%のジ-1-ブチルペルオキシド、
- 「トリゴノックスB」の商品名で販売される。

更に、別に「トリゴノックスAT70」を、プロピレンに関して0.15重量%の1-ブチルヒドロペルオキシドに比例して、温度が100℃の範囲にあった押出機の供給領域中に導入した。

ペレット化を、15kg/時間の速度で、205℃の温度にて、押出機中の平均残留時間100秒をもって実施した。これらの条件下に、非粘着性ペレットが得られ、これは本質的に、9.8g/10分のメルトインデックス(MI₁₀)を有したプロピレンホモポリマーからなるものであった。使用した1-ブチルヒドロペルオキシドの総量の97重量%と使用したジ-1-ブチルペルオキシドの総量の4重量%がこれらのペレット中に完全に残留したことが計算された。

次にこれらのペレットを、直径19mm及び長さ475mmのスクリー1本を備え、50rpmの速度で回転し、直径0.4mmの孔部8個を有するダイを取

ンダにより商品名「バロックス」（バロックスは登録商標である）にて販売され、205℃で約15秒の半減期を有する。更に、使用した遊離ラジカル発生剤タイプG2は、1-ブチルペルオキシドで、これはアクゾ ヒュミー（オランダ）により商品名「トリゴノックスAT70」にて販売され、1-ブチルペルオキシドの半減期は205℃で約40分である。

ペレット化を、実施例1で使用したと同じウエルナーブライデレル53押出機の助けを借りて実施した。この機械の供給ホッパー中に下記材料を導入した：

- 粉末状のプロピレンと1-ブテンの共重合体、
- この共重合体に基づいて0.025重量%のカルシウムステアレート、
- この共重合体に基づいて0.07重量%の酸化防止剤、これはチパーガイギー（スイス）により商品名「イルゴノックス1010」にて販売される、
- この共重合体に基づいて0.025重量%の安

定剤、これはチバ ガイギー（スイス）により商品名「イルガノス PEPQ」（イルガノスは登録商標）にて販売される、

- この共重合体に基づいて0.2重量%の超微粉砕化シリカ、これはグレース（米国）により商品名「サイロイド」（サイロイドは登録商標）にて販売される、
- この共重合体に基づいて0.1重量%の DMDTBPH、これは商品名「パロックス」にて販売される。

更に、別に「トリゴノックス AT70」を、共重合体に基づいて0.15重量%の1-ブチルヒドロペルオキシドに比例して、温度が100℃の範囲にあった押出機の加熱領域中に導入した。

ペレット化を、外の点では実施例1に記載されたものと同じ条件下に実施した。本質的にプロピレンと1-ブテンからなる非粘着性のペレットを得たが、これは8.5g/10分のメルトインデックス(MI_{2.1.6})を有していた。使用した1-ブチルヒドロペルオキシドの全量の97重量%と使用

使用した遊離ラジカル発生剤タイプG1は、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキササン(DMDTBPH)で、これはバンデルビルト（オランダ）により商品名「パロックス」にて販売されたものであった。更に、使用した遊離ラジカル発生剤タイプG2は、1-ブチルヒドロペルオキシドで、これはアゾ ヒュミー（オランダ）により商品名「トリゴノックス AT70」にて販売されたものであった。

ペレット化を、実施例1で使用したと同じウエルナー・ブライダレル53の助けを借りて実施した。この機械の供給ホッパー中に、次の材料を導入した：

- プロピレン、エチレン及び4-メチル-1-ペンテンからなる粉末状共重合体、
- 共重合体に基づいて0.3重量%のカルシウムステアレート、

したDMDTBPHの全量の3重量%がこれらのペレット中に完全に残留したことが計算された。続いてペレットを、実施例1にて使用したのと同じプラベンデル押出機の助けを借りて、かつ実施例1と同じ条件下に連続フィラメントに二次加工した。このようにして、28g/10分のメルトインデックス(MI_{2.1.6})を有したプロピレンと1-ブテンとの共重合体のフィラメントを得た。これらのフィラメント中の遊離ラジカル発生剤は消失したことが計算された。

実施例3

プロピレン、エチレン、及び4-メチル-1-ペンテンからなる非晶質共重合体、これは次の特性を有するものを使用した：

- エチレンから誘導されたユニットのモル含有率：45%，
- 4-メチル-1-ペンテンから誘導されたユニットのモル含有率：1.3%，
- メルトインデックス(MI_{2.1.6})：0.5g/10分、
- DSCにより測定した結晶化度：1%未満。

- 共重合体に基づいて0.07重量%の酸化防止剤、これはチバ・ガイギー（スイス）により商品名「イルガノックス 1010」で販売される、
- 共重合体に基づいて0.025重量%の安定剤、これはチバ・ガイギー（スイス）により商品名「イルガノス PEPQ」にて販売される、
- 共重合体に基づいて0.2重量%の超微粉砕化シリカ、これはグレース（米国）により商品名「サイロイド 244」にて販売される、
- 共重合体に基づいて0.5重量%のDMDTBPH、これは商品名「パロックス」にて販売される。

更に、別に「トリゴノックス AT70」を、共重合体に基づいて0.15重量%の1-ブチルヒドロペルオキシドに比例して、温度が100℃の範囲にあった押出機の供給領域中に導入した。

ペレット化を、外の点では実施例1に記載されたものと同じ条件で実施した。本質的にプロピレン、エチレン及び4-メチル-1-ペンテンか



らなる非粘性のペレットを得、これは
0.6g/10分のメルトインデックス(MI₁₀...)を有し
ていた。使用した1-ブチルヒドロペルオキシド
の全量の97重量%と使用したDMDTBPHの全量の3
重量%がこれらのペレット中に完全に残留して
いたことが計算された。

続いてペレットを、実施例1にて使用した
ものと同じブラベンデル押出機の助けを借り
て、かつ実施例1と同じ条件下に連続フィラメ
ントに二次加工した。このようにして、
30g/10分のメルトインデックス(MI₁₀...)を有し
たプロピレン、エチレン及びイ-メチル-1-ペン
テンからなる共重合体のフィラメントを得た。
これらのフィラメント中の過酸ラジカル発生剤
は消失したことが計算された。

特許出願人 ビービー ケミカルズ リミテッド

出願人代理人 弁理士 浜 田 治

